

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

008982212

WPI Acc No: 1992-109481/199214

XRAM Acc No: C92-050653

XRFX Acc No: N92-081903

**Forming image for scanning exposure - using heat developable
photosensitive material contg. silver halide and reducing agent**

Patent Assignee: KONICA CORP (KONS)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 4051043	A	19920219	JP 90158931	A	19900618	199214 B
JP 2933990	B2	19990816	JP 90158931	A	19900618	199938

Priority Applications (No Type Date): JP 90158931 A 19900618

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 4051043	A		20		
JP 2933990	B2	22	G03C-005/08		Previous Publ. patent JP 4051043

Abstract (Basic): JP 4051043 A

Material has binder, photosensitive Ag halide, a reducing agent/or a reducing agent precursor. A point on the photosensitive material is exposed several times. Heat development is applied to the point to form an image. t1 is up to 10 microseconds; t2 is up to t1X10power(5), (where, t1 is one-time exposing time at the pt.; t2 = exposing interval. The image is formed, using scanning exposure, employing laser as an exposure light source. Heat development is effected within 10 minutes of completing exposure.

Pref. reducing agent comprises; N-(p-N,N-dialkylamino)phenyl sulphamic acid salt. The binder comprises; polyvinyl butyral, PVAc, ethyl cellulose, PMMA, cellulose acetate butylate, PVA, PVP, gelatin, phthalated gelatin, a cellulose deriv., protein, starch, or gum arabic.

USE/ADVANTAGE - The method forms image having good image discrimination. The method is suitable for scanning exposure.

Dwg.1/3

Title Terms: FORMING; IMAGE; SCAN; EXPOSE; HEAT; DEVELOP; PHOTSENSITISER;
MATERIAL; CONTAIN; SILVER; HALIDE; REDUCE; AGENT

Derwent Class: A89; G06; P83; T04

International Patent Class (Main): G03C-005/08

International Patent Class (Additional): G03C-005/08

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A12-L01; G06-A06; G06-C08; G06-G; G06-G18

Manual Codes (EPI/S-X): T04-G04C

Plasdoc Codes (KS): 0231 0500 0535 0787 0906 1974 1985 1986 1989 1992 2000

2007 2806 3011; 3199 3203

Polymer Fragment Codes (PF):

001 014 04- 066 067 068 074 077 081 082 101 231 232 233 239 24& 240 244
245 252 255 256 259 53& 609 658 688 050 053 078 090 197 198 198 198
199 200 200 280 301 319 320

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-51043

⑮ Int.Cl.³

G 03 C 5/08
5/00

識別記号

庁内整理番号

T

8910-2H
8910-2H

⑭ 公開 平成4年(1992)2月19日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全20頁)

⑬ 発明の名称 画像形成方法

⑯ 特 願 平2-158931

⑰ 出 願 平2(1990)6月18日

⑱ 発 明 者 須 田 美 彦 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内
⑱ 発 明 者 宮 澤 一 宏 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内
⑲ 出 願 人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
⑳ 代 理 人 弁理士 市之瀬 官夫

明 細 書

1. 発明の名称

画像形成方法

2. 特許請求の範囲

(1) 支持体上に、バインダー、感光性ハロゲン化銀、還元剤及び／または還元剤プレカーサーを有する熱現像感光材料上のある点を複数回露光した後熱現像して画像を得る画像形成方法において、該点の1回の露光時間を t_1 、露光回数を n とすると、 $t_1 \leq 10$ マイクロ秒、 $n \leq 1 \times 10^5$ であることを特徴とする画像形成方法。

(2) 走査露光によって画像形成することを特徴とする請求項(1)記載の画像形成方法。

(3) 走査露光がレーザーを露光光源とすることを特徴とする請求項(2)記載の画像形成方法。

(4) 露光終了後10分以内に熱現像することを特徴とする請求項(1)記載の画像形成方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は熱現像によりディスクリミネーションの良好な画像を得る画像形成方法に関するものであり、詳しくはレーザーなどを用いた走査露光に関する。

〔従来技術〕

従来、現像工程を熱による乾式処理で行うことにより、簡易で迅速に画像を得る感光材料(熱現像感光材料)は公知であり、その熱現像感光材料及び画像形成方法は例えば特公昭 43-4921号、同 43-4924号公報、「写真工学の基礎」銀塩写真編(1979年コロナ社刊行)の 553頁～555頁、及びリサーチ・ディスクロージャー誌1978年6月9頁～15頁(RD-17029)等に記載されている。

熱現像感光材料には、白黒画像を得るものと、カラー画像を得るものがあり、特に近年は各種の色供与物質を用いてカラー画像を得る熱現像カラー感光材料の開発が試みられている。

また熱現像カラー感光材料には各種の方式があ

り、例えば熱現像により拡散性の色素を放出または形成させた後、色素を転写させることによりカラー画像を得る方式（以下これを転写方式と称する）は、転写するための受像部材を必要としますが、画像の安定性及び鮮明性及び処理の簡易性及び迅速性等の点ですぐれている。この転写方式の熱現像カラー感光材料及び画像形成方式は例えば特開昭59-12431号、同59-159159号、同59-181345号、同59-229556号、同60-2950号、同61-52643号、同61-61158号、同61-61157号、同59-180550号、同61-132952号、同61-139842号各公報や、米国特許第4,595,652号、同4,590,154号及び同4,584,267号各明細書等に記載されている。

一方、画像情報信号からハードコピー画像を得るための手段として、各種光源を用いてハロゲン化銀感光材料へ書き込む方法がある。中でも狭帯域光源（例えばレーザー、半導体レーザー、発光ダイオード）を光源とする方法は、エネルギー集中度が高いため高速度書き込み、高画質の点から広く用いられつつある。

することにある。

詳しくは、いわゆる高照度相反則不軌により、軟調化する感光材料に対しても、良質の画像の得られる画像形成方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、支持体上に、バインダー、感光性ハロゲン化銀、還元剤及び／または還元剤プレカースーを有する熱現像感光材料上のある点を複数回露光した後熱現像して画像を得る画像形成方法において、該点の1回の露光時間を t_1 、露光強度を I_1 とすると、 $t_1 \leq 10$ マイクロ秒、及び $I_1 \leq 1 \times 10^5$ であることを特徴とする画像形成方法によって達成される。

以下本発明について、さらに具体的に説明する。

本発明はいわゆる走査露光方式の画像形成方法に好ましく用いられる。走査露光においては露度の高いビームを画像信号に基づき感光材料上に走査して画像記録するが、このとき感光材料上の各画素あるいは各点の露光時間は極めて短く、10マイクロ秒以下になることもまれではない。光強

【発明が解決しようとする課題】

上述の画像露光方法においては、記録すべき画像情報の階調データに基づいてビームの露度を変調し、該変調されたビームを感光材料上に走査することにより、画像が記録される。

上記ビームの変調には音響光学変調器(AOM)等が用いられるが、露光強度に関して十分なダイナミックレンジをとれないことが問題となっていた。

一般にハロゲン化銀写真感光材料においては、いわゆる相反則不軌のために、レーザーのような高照度光源に対しては軟調になる傾向にある。このためディスクリミネーションの良好な画像を得るためには広い露光強度範囲が必要である。特に熱現像感光材料においてはこの傾向が強く、上記の如き走査露光においては十分な最高露度が得られないという問題があった。

上記のような問題に対し、本発明の目的は、処理が容易で、画像のディスクリミネーションが良好であり、走査露光に適した画像形成方法を提供

度を I 、露光時間を t とすると、露光量 E は $E = I \cdot t$ の関係で表されるが、一般にハロゲン化銀写真感光材料においては、 E が一定であっても I 、 t が変化すれば得られる画像濃度は一定とはならない。いわゆる相反則不軌である。

上記の如き走査露光に用いられる露光時間 t_1 の短い領域においては、 t_1 が小さくなるほどネガ型感光材料の場合得られる画像濃度は小さくなるのが普通である。またこのとき、感光材料の階調も、露光時間 t_1 が小さくなるほど軟調になるのが通常である。したがって、ネガ型感光材料の場合、画像濃度が未露光の場合と実質的にかわらない最大の露光量を E_{min} 、所望の最高濃度の得られる露光量を E_{max} とし、必要露光量 ΔE を $\Delta E = E_{max} / E_{min}$ と定義するとき、露光時間 t_1 が短くなるほど ΔE が大きくなる。

ところが、前述のように、レーザービームの変調に用いる音響光学変調器(AOM)では、上記の ΔE 以上に露光強度に関して十分なダイナミックレンジをとれないという問題が生じていた。

この問題に対し、本発明者は鋭意研究の結果、感光像感光材料上の点を複数回連続して露光し、1回の露光時間 t_1 が10マイクロ秒以下であり、露光間隔が $t_1 \times 10^5$ 以下であるときに改良効果の得られることを見出した。

すなわち、

① 露光強度 I 、露光時間 t_1 、1回の露光
(露光量 $E = I t_1$)

② 露光強度 I/n 、露光時間 t_1 、露光間隔
 t_2 、 n 回の露光(露光量 $E = I t_1$)

の2種類の露光方法にて、 I にしたがって E を変化させ、面像濃度 D と露光量 E の関係をとり、 $t_1 \leq 10$ マイクロ秒及び $t_2 \leq t_1 \times 10^5$ をみたすとき、 E に対する D の変化率、すなわち間隔は、①より②が大きいことを見出した。

したがって露光強度に関してダイナミックレンジが一定であるとき、この条件下において、②の露光方法をとることにより高い最高濃度を得ることができ、面像のディスクリミネーションを改良することができる。

このとき、走査①と走査②で隔てて露光される部分(第2図⑨の部分)では $t_2(=t_1)$ の間隔で2回露光がなされることになる。また、この方式により、感光材料全面が露光されるとき2回露光がなされる部分の面積比 A は $2(d-l)/d$ ($l \geq d/2$)である。 $l < d/2$ のときは $A=1$ となり、3回以上の複数回露光が行なわれることになる。

第2図のような走査露光において得られる面像は、ミクロ的には複数回露光がなされる部分⑨は他の部分より濃度が高くなるが、通常面像濃度は d や l よりはるかに大きい径のアーチャーにて測定されるため、マクロ的な平均的な濃度が測定されることになる。

複数回露光がなされる部分の感光材料上の面像形成領域に対する面積比 A は40%以上であることが好ましく、70%以上であることが更に好ましい。特に好ましくは100%である。第2図のような走査露光においては、このことは、 l と d の比におきかえて表すことができ、 $l \leq 0.8d$ であ

本発明の露光方法を走査露光にて具体化する方法を図を用いて説明する(第1図参照)。第1図は感光材料上をレーザービームで走査露光する状態の概念図である。矢印 a の方向(主走査方向)に走査露光したビームは、次の走査では矢印 b の方向(副走査方向)に位置をかえて露光がなされる。斜線部が露光のなされる部位であり、①、②、③、④の順にビームが走査され、露光がなされる。 d は走査幅、副走査ピッチが l 、第1図においては $l > d$ である。ビームの断面積が S であり、主走査速度が V_a のとき走査幅内の平均露光時間は $S/d V_a$ である。

l は走査①と走査②の間隔時間 t_b と副走査速度 V_b で決まり、 $l = V_b t_b$ である。

感光材料の全面にわたって上記の露光がなされるとき、全面積に対する露光面積率は d/l であり、複数回露光が行なわれる部位はない。

次に第2図の場合を考える。このとき $l < d$ であり、ある走査により露光された部分の一部がそれにつづく走査で再び露光される。

ることが好ましく、 $l \leq 0.65d$ であることが更に好ましく、特に好ましくは $l \leq 0.5d$ である。

複数回露光の回数(多重露光回数) n は2以上であれば本発明の効果が得られ、 n が増えるほど効果が大きくなるが、 $n > 10$ になると n が大きくなることの効果は小さくなり、一方露光時間が長くなるという問題点が生じる。

1回の露光時間 t_1 は本発明においては10マイクロ秒以下であり、3マイクロ秒以下であることが好ましく、1マイクロ秒以下であることが特に好ましい。

露光間隔 t_2 は $t_2 \leq t_1 \times 10^5$ であるか、 $t_2 \leq t_1 \times (5 \times 10^4)$ であることが好ましく、 $t_2 \leq t_1 \times 10^4$ であることが特に好ましい。

走査露光される面像信号は、多重露光回数に応じて複数回同一の面像信号にて走査する。あるいは補間する形で信号処理を行なうなどの方法が可能である。

走査露光のビーム幅 d は500 μ 以下であること

が好ましく、250 μ 以下であることが更に好ましく、100 μ 以下であることが特に好ましい。

上述のとおり、本発明の画像形成方法は走査露光方式に適しているが、走査露光方式に限定されるものではない。例えば10マイクロ秒以下の短時間のフラッシュ露光を連続して行なうことにより具体化することができる。1回のフラッシュ露光では光量が不足して十分な画像のディスクリミネーションが得られない場合などに、この方法を適用することができる。

露光光源としては、タングステンランプ、ハロゲンランプ、キセノンランプ、水銀灯、陰極線管フライングスポット、発光ダイオード、レーザー（例えばガスレーザー、YAGレーザー、色素レーザー、半導体レーザーなど）、CRT光源、及びFOT等、種々のものを単独で或いは複数組み合わせる用いることができる。半導体レーザーと第2高調波発生素子（SHG素子）などを用いることもできる。そのほか、電子線、X線、 γ 線、 α 線などによって励起された蛍光体から放出する

光によって露光されてもよい。必要に応じて色フィルターで露光に用いる光の分光組成を調節することができる。

露光光源としてレーザーを用いる場合には、装置の小型化の点から、少なくとも1本の半導体レーザーを用いることが好ましい。

本発明の画像形成方法においては、画像露光終了後、速やかに熱現像処理が行なわれるのが好ましい。露光終了から熱現像開始までの間隔は好ましくは10分以内であり、さらに好ましくは3分以内、特に好ましくは1分以内である。

本発明に述べる複色露光は、従来の複色処理を行なうハロゲン化銀感光材料においても効果が認められるが、熱現像感光材料においては、特に顕著な効果があらわれる。熱現像過程においては、露光により潜像形成された感光材料が高温にさらされること、また、潜像形成後熱現像までの保存期間中に還元剤やその酸化体が近接して存在するために、潜像は不安定な状態におかれ易い。そのため、高強度短時間露光によって形成された、い

わゆる弱い潜像（あるいは小さな潜像）は分解し易い状況にあると考えられる。

本発明の利点は、かかる熱現像感光材料に対して、画像のディスクリミネーションを改良する有効な露光方法を見出したことにある。

以下、本発明に係る熱現像感光材料について詳しく説明する。

本発明の熱現像感光材料は、白黒感光材料として具体化することができ、あるいはカラー感光材料として具体化することができる。カラー感光材料とする場合、色素供与物質が用いられる。

本発明をカラー感光材料に適用する場合に用いることができる色素供与物質としては、例えば特開昭62-44737号、同62-129852号、同62-169158号に記載されている非拡散性の色素を形成するカップラー、例えば米国特許475,441号に記載のロイコ色素、あるいは例えば米国特許4,235,957号等に記載の熱現像色素漂白法に用いられるアゾ色素を該色素供与物質として用いることもできるが、より好ましくは拡散性の色素を形成または放出す

る拡散型色素供与物質を用いることがよく、特にカップリング反応により拡散性の色素を形成する化合物を用いることが好ましい。

以下、本発明に用いることのできる拡散型色素供与物質について説明する。拡散型色素供与物質としては、感光性ハロゲン化銀及び／または必要に応じて用いられる有機媒質の還元反応に対応し、その反応の関数として拡散性の色素を形成または放出できるものであればよく、その反応形態に応じて、ネガ型の色素供与物質とポジ型の色素供与物質に分類できる。

ネガ型色素供与物質としては、例えば、米国特許4,463,079号、同4,439,513号、特開昭59-60434号、同59-65839号、同59-71046号、同59-87450号、同59-88730号、同59-123837号、同59-124329号、同59-165054号、同59-184055号等の明細書に記載されている還元性色素放出化合物が挙げられる。

別のネガ型色素供与物質としては、例えば、米国特許4,474,867号、特開昭59-12431号、同59-4

8765号、同 59-174834号、同 59-776642号、同 59-158159号、同 59-231040号等の明細書に記載されているカップリング色素放出型化合物が挙げられる。

カップリング色素形成型化合物のさらに別の特に好ましいネガ型色素供与物質として、次の一般式(イ)で示されるものがある。

一般式(イ)



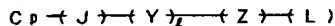
式中、Cpは還元剤の酸化体と反応(カップリング反応)して拡散性の色素を形成することができる有機基(カプラー残基)を表し、Jは還元剤の酸化体と反応する活性位と結合している2価の結合基を表し、Bはバラスト基を表す。ここでバラスト基とは、熱現像処理中、色素供与物質を実質的に拡散させないようにするもので、分子の性質によりその作用を示す基(スルホ基など)や、大きさによりその作用を示す基(炭素原子数が大きい基など)等をいう。Cpで表されるカプラー残基としては、形成される色素の拡散性を良好に

するため、その分子量が700以下であるものが好ましく、より好ましくは500以下である。

バラスト基としては好ましくは8個以上、より好ましくは12個以上の炭素原子を有する基が好ましく、更にポリマー鎖である基がより好ましい。

このポリマー鎖である基を有するカップリング色素形成型化合物としては、一般式(ロ)で表される単量体から誘導される繰り返し単位を有するポリマー鎖を上記の基として有するものが好ましい。

一般式(ロ)



式中、Cp、Jは一般式(イ)で定義されたものと同様であり、Yはアルキレン基、アリーレン基またはアラルキレン基を表し、xは0または1を表し、Zは2価の有機基を表し、Lはエチレン性不飽和基またはエチレン性不飽和基を有する基を表す。

一般式(イ)及び(ロ)で表されるカップリング色素形成化合物の具体例としては、特開昭59-

124339号、同 59-181345号、同 60-2950号、同 61-57943号、同 61-59336号等の各公報、米国特許 4,631,251号、同 4,650,748号、同 4,656,124号の各明細書等に記載されたものがあり、とくに米国特許第 4,656,124号、米国特許第 4,631,251号、同 4,650,748号各明細書に記載されたポリマー型色素供与物質が好ましい。

ボジ型の色素供与物質としては、例えば、特開昭59-55430号、同 59-165054号、同 59-154445号、同 59-766954号、同 59-116655号、同 59-124327号、同 59-152440号等の公報に記載の化合物などがある。

これらの色素供与物質は単独で用いてもよいし、2種以上用いてもよい。その使用量は限定的でなく、色素供与物質の種類、単用かまたは2種以上の併用使用か、あるいは本発明の感光材料の写真構成層が単層かまたは2以上の重層か等に応じて決定すればよいが、例えばその使用量は1 μ 当たり0.005~500、好ましくは0.10~100で用いることができる。

本発明に用いる色素供与物質を熱現像感光材料の写真構成層に含有せしめる方法は任意であり、例えば低沸点溶媒(メタノール、エタノール、酢酸エチル等)及び/または高沸点溶媒(ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、トリクレジルホスフェート等)に溶解した後、乳化分散するか、あるいはアルカリ水溶液(例えば、水酸化ナトリウム10%水溶液等)に溶解した後、酸(例えば、クエン酸または硝酸等)にて中和して用いるか、あるいは適当なポリマーの水溶液(例えば、ゼラチン、ポリビニルアセタール、ポリビニルピロリドン等)に固分散した後、使用することができる。

次に本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀について述べる。使用できるハロゲン化銀は任意であり、例えば塩化銀、臭化銀、碘化銀、塩臭化銀、塩碘化銀、碘臭化銀等が挙げられる。該感光性ハロゲン化銀は、写真技術分野で一般的に用いられる任意の方法で調製することができる。

さらに、粒子のハロゲン組成が、表面と内部で

異なった多層構造から成る粒子を含有する乳剤を用いることができる。例えばコア/シェル型ハロゲン化銀粒子であってハロゲン組成がステップ状に変化したもの、或いは連続的に変化した粒子を有するハロゲン化銀乳剤を用いることができる。

また、感光性ハロゲン化銀の形状は、立方体、球形、8面体、12面体、14面体等の明確に晶面を有するものでも、そうでないものでも用いることができる。この種のハロゲン化銀としては、特開昭 60-215948号に記載されているものがある。

また、例えば特開昭 58-111933号、同 58-111934号、同 58-108526号、リサーチ・ディスクロージャー 22534号等に記載されているような、2つの平行する結晶面を有し、かつ、これらの結晶面は各々この粒子の他の単結晶よりも面積が大きい粒子であって、そのアスペクト比すなわち粒子の直径対厚みの比が5:1以上の平板状ハロゲン化銀粒子を含有するハロゲン化銀乳剤を用いることもできる。

さらに、本発明には表面が予めカブラされてい

ない内部増感型ハロゲン化銀粒子を含有するハロゲン化銀乳剤を用いることができる。表面が予めカブラされていない内部増感型ハロゲン化銀については、例えば米国特許第 2,592,250号、同 3,206,313号、同 3,317,322号、同 3,511,622号、同 3,447,927号、同 3,761,266号、同 3,703,584号、同 3,736,140号等の各明細書に記載されている。表面が予めカブラされていない内部増感型ハロゲン化銀粒子とは、上記各明細書に記載の如く、ハロゲン化銀粒子の表面の感度よりも粒子内部の感度の方が高いハロゲン化銀粒子である。また、米国特許第 3,271,157号、同第 3,447,927号及び同第 3,531,291号に記載されている多価金属イオンを内蔵しているハロゲン化銀粒子を有するハロゲン化銀乳剤、または米国特許第 3,761,276号に記載されているドーパ剤を含有するハロゲン化銀粒子の粒子表面を強く化学増感したハロゲン化銀乳剤、または特開昭 50-8524号及び同 50-38525号等の公報に記載されている構造構造を有する粒子からなるハロゲン化銀乳剤、その他特開昭 52-1566

14号及び特開昭 55-127549号に記載されているハロゲン化銀乳剤などを用いることができる。

上記感光性乳剤中のハロゲン化銀は、粗粒子であっても微粒子であってもよいが、好ましい粒子サイズは、その径が約 $0.005\mu\text{m}$ ～ 約 $1.5\mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは約 $0.01\mu\text{m}$ ～ $0.5\mu\text{m}$ である。

本発明において、他の感光性ハロゲン化銀の調製法として、感光性銀塩形成成分を後述する有機銀塩と共存させ、有機銀塩の一部に感光性ハロゲン化銀を形成させることもできる。

これら感光性ハロゲン化銀および感光性銀塩形成成分は、極々の濃度で組合せて使用でき、使用量は、一層あたり支持体1gに対して、 0.001g ～ 50g であることが好ましく、より好ましくは、 0.1 ～ 10g である。

該感光性ハロゲン化銀乳剤は、写真技術分野の任意の方法で化学的に増感してもよい。

また、用いる感光性ハロゲン化銀乳剤は、公知の分光増感色素により、青、緑、赤、近赤外光へ

感度を付与させるために分光増感を行うことができる。

用いることができる代表的な分光増感色素としては、例えば、シアニン、メロシアニン、コンプレックス（つまり3核または4核の）シアニン、ホロボラシアニン、スチリル、ヘミシアニン、オキソノール等が挙げられる。

これら増感色素の好ましい添加量は、感光性ハロゲン化銀またはハロゲン化銀形成成分1モル当たり 1×10^{-5} モル ～ 1モルである。更に好ましくは、 1×10^{-5} ～ 1×10^{-1} モルである。

増感色素はハロゲン化銀乳剤の調製のどの過程において添加してもよい。即ち、ハロゲン化銀粒子形成時、可溶性塩類の除去時、化学増感開始前、化学増感時、あるいは化学増感終了後等のいずれの時期でもよい。

本発明の熱現像感光材料においては、必要に応じて感度の上昇や現像性の向上を目的として各種の有機銀塩を用いることが好ましい。

本発明の熱現像感光材料に用いることができる

有機銀塩としては、特開昭 53-4921号、同 49-526号、同 52-141222号、同 53-36224号及び同 53-37626号、同 53-37610号等の各公報ならびに米国特許第 3,330,633号、同第 3,794,496号、同第 4,105,451号等の各明細書中に記載されているような炭素の置換カルボン酸の銀塩やヘテロ環を有するカルボン酸の銀塩、例えばベンゼン酸銀、 α -(1-フェニルテトラゾールチオ)酢酸銀などや、特公昭 44-26582号、同 45-12700号、同 45-18416号、同 45-22185号、特開昭 52-137321号、同 58-118638号、同 58-118639号、米国特許第 4,123,274号の各公報に記載されているイミノ基の銀塩がある。

以上の有機銀塩のうちでもイミノ基の銀塩が好ましく、特にベンゾトリアゾール誘導体の銀塩、より好ましくはベンゾトリアゾール及びその誘導体、5-メチルベンゾトリアゾール及びその誘導体、スルホベンゾトリアゾール及びその誘導体、N-アルキルスルファモイルベンゾトリアゾール及びその誘導体が好ましい。

本発明に用いられる有機銀塩は、単独でも或い

は2種以上併用して用いてもよい。また、適当なバインダー中で銀塩を調製し、単離せずにそのまま使用してもよいし、単離したものを適当な手段によりバインダー中に分散して使用に供してもよい。分散の手段としては、ボールミル、サンドミル、コロイドミル、振動ミルによるもの等を挙げることができるが、これらに制限されることはない。

有機銀塩の使用量は、通常感光性ハロゲン化銀1モル当たり 0.01 モル～ 500モルが好ましく、より好ましくは 0.1～ 100モルである。さらに好ましくは 0.3～ 30モルである。

本発明の熱現像感光材料に用いられる還元剤(本明細書中還元剤ブレイカーをも還元剤に包含されるものとする)は、熱現像感光材料の分野で通常用いられるものを使用することができる。

本発明に用いることができる還元剤としては、例えば米国特許第 3,531,286号、同第 3,761,270号、同第 3,764,328号各明細書、また RD (リサーチディスクロージャー) No. 12146、同 No.

15108、同 No. 15127 及び特開昭 56-27132号公報、米国特許第 3,342,599号、同第 3,719,492号各明細書、特開昭 53-135628号、同 57-79035号等の各公報に記載の p-フェニレンジアミン系及び p-アミノフェノール系現像主薬、フォスフォロアミドフェノール系、スルホンアミドアニリン系現像主薬、またヒドラゾン系現像主薬及びそれらのブレイカーや、或いはフェノール類、スルホンアミドフェノール類、またはポリヒドロキシベンゼン類、ナフトール類、ヒドロキシビナフル類及びメチレンビスナフトール類、メチレンビスフェノール類、アスコルビン酸、3-ピラゾリドン類、ピラゾロン類を用いることができる。

また色剤供与物質が還元剤を兼ねてもよい。

特に好ましい還元剤として、特開昭 58-148133号及び特開昭 62-727141号に記載の N-(p-N, N-ジアルキルアミノ)フェニルスルファミン酸塩が挙げられる。

還元剤は2種以上同時に用いてもよい。

本発明の熱現像感光材料に用いられる還元剤の

使用量は、使用される感光性ハロゲン化銀の種類、有機銀塩の種類及びその他の添加剤の種類などに依存し必ずしも一定ではないが、通常好ましくは感光性ハロゲン化銀1モルに対して 0.01～1500モルの範囲であり、更に好ましくは 0.1～200モルである。

本発明の熱現像感光材料に用いることができるバインダーとしては、ポリビニルアクリレート、ポリ酢酸ビニル、エチルセルロース、ポリメチルメタクリレート、セルロースアセテートアクリレート、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ゼラチン、フタル化ゼラチン等のゼラチン誘導体、セルロース誘導体、タンパク質、デンプン、アラビアゴム等の合成或いは天然の高分子物質などがあり、これらは単独で、あるいは2以上を組合せて用いることができる。特に、ゼラチンまたはその誘導体とポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール等の親水性ポリマーとを併用することが好ましく、より好ましくは特開昭 59-229556号公報に記載のゼラチンと、ポリビニルピロリドンと

の混合バインダーを用いることである。

バインダーの好ましい使用量は、通常支持体1 ϕ 当たり0.05g~5.0gであり、更に好ましくは0.2g~2.0gである。

また、バインダーは、色素供与物質1 ϕ に対して0.1~1.0g用いることが好ましく、より好ましくは0.2~5.0である。

本発明の熱現像感光材料は、支持体上に写真構成層を形成して得ることができ、ここで用いることができる支持体としては、例えばポリエチレンフィルム、セルロースアセテートフィルム及び、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリ塩化ビニル等の合成プラスチックフィルム、写真用原紙、印刷用紙、アート紙、キャストコート紙、バライタ紙及びレシコンコート紙等の紙支持体、さらに、これらの支持体の上に電子線硬化性樹脂組成物を塗布、硬化させた支持体等が挙げられる。

本発明の熱現像感光材料、更に該感光材料が乾写型で受像部材を用いる場合、熱現像感光材料及び/または受像部材には、各種の熱溶剤が添加さ

れることが好ましい。熱溶剤とは、熱現像時液状であり、熱現像及び/または熱転写を促進する化合物である。これらの化合物としては、例えば米国特許第3,347,675号、同第3,667,959号、(R Dリサーチ・ディスクロージャー) No.17643 (XII)、特開昭59-228556号、同59-68730号、同59-84236号、同60-191251号、同60-232547号、同60-14241号、同61-52643号、同62-78554号、同62-42153号、同62-44737号各公報等、米国特許第3,438,776号、同3,866,477号、同3,667,958号各明細書、特開昭51-19525号、同53-24829号、同53-60223号、同58-118640号、同58-198038号各公報に記載されているような極性を有する有機化合物が挙げられ、本発明を実施する際に特に有用なものとしては、例えば尿素誘導体(例えば、ジメチルウレア、ジエチルウレア、フェニルウレア等)、アミド誘導体(例えば、アセトアミド、ベンズアミド、p-トルアミド等)、スルホンアミド誘導体(例えばベンゼンスルホンアミド、p-トルエンスルホンアミド等)、多価アルコール類

(例えば、1,6-ヘキサジオール、1,2-シクロヘキサジオール、ペンタエリスリトール等)、またはポリエチレングリコール類が挙げられる。

上記熱溶剤の中でも、水不溶性固体熱溶剤が特に好ましく用いられる。

上記水溶性熱溶剤の具体例としては、例えば特開昭62-136645号、同62-139549号、同63-53548号各公報、特開昭63-205228号、同63-54113号に記載されているものがある。

熱溶剤を添加する量としては、感光性ハロゲン化銀乳剤層、中間層、保護層、受像部材の受像層等を挙げることができ、それぞれに応じて効果が得られるよう添加されて用いられる。

熱溶剤の好ましい添加量は通常バインダー量の10重量%~500重量%、より好ましくは30重量%~200重量%である。

有機酸塩と熱溶剤は、同一の分散液中に分散してもよい。バインダー、分散媒、分散装置はそれぞれの分散液を作る場合と同じものが使用できる。

本発明の熱現像感光材料には、上記各成分以外に必要に応じて各種添加剤、例えば現像促進剤、カブリ防止剤、塩基ブレカーサ等を含有することができる。

現像促進剤としては、特開昭59-177550号、同59-111638号、同59-124333号公報に記載の化合物、また特開昭61-159642号公報や、特開昭62-203908号に記載の現像促進剤放出化合物、あるいは、特開昭63-104645号に記載の電気陰性度が4以上の金属イオンも用いることができる。

カブリ防止剤としては、例えば米国特許第3,645,739号明細書に記載されている高級脂肪酸、特公昭47-11113号公報に記載の第2水酸塩、特開昭51-47419号公報に記載のN-ハロゲン化合物、米国特許第3,700,457号明細書、特開昭51-50725号公報に記載のメルカプト化合物放出性化合物、同49-125016号公報に記載のアリールスルホン酸、同51-47419号公報に記載のカルボン酸リチウム塩、英国特許第1,455,271号明細書、特開昭50-101019号公報に記載の酸化剤、同53-19825号公報に記

酸のスルフィン酸類あるいはチオスルホン酸類、同 51-3223号に記載の2-チオウラシル類、同 51-26019号に記載のイオウ単体、同 51-42529号、同 51-81124号、同 55-93149号公報に記載のジスルフィドおよびポリスルフィド化合物、同 51-57435号に記載のロジンあるいはジテルペン類、同 51-104338号公報に記載のフリーのカルボキシル基またはスルホン酸基を有したポリマー酸、米国特許第 4,138,285号明細書に記載のチアソリンチオン、特開昭 54-51821号公報、米国特許第 4,137,079号明細書に記載の1, 2, 4-トリアゾールあるいは5-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、特開昭 55-140883号に記載のチオスルフィン酸エステル類、同 55-142331号公報に記載の1, 2, 3, 4-チアトリアゾール類、同 59-46841号、同 59-57233号、同 59-57234号公報に記載のジハロゲン化合物あるいはトリハロゲン化合物、さらに同 59-111836号公報に記載のチオール化合物、同 60-198540号公報に記載のハイドロキノン誘導体、同 60-227255号公報に記載のハイドロキノン誘導

体とベンソトリアゾール誘導体との引用などが挙げられる。

更に別の特に好ましいカブリ防止剤としては、特開昭 62-78554号に記載されている親水性基を有する抑制剤、特開昭 62-121452号に記載されているポリマー抑制剤、特開昭 62-123456号に記載のバラスト基を有する抑制剤が挙げられる。

また、特開昭 62-320599号に記載の靑色カブラーも、好ましく用いられる。

塩基ブレカーサとしては加熱により脱炭酸して塩基性物質を放出する化合物（例えばグアニジニウムトリクロロアセテート）、分子内求核置換反応等の反応により分解してアミン類を放出する化合物等が挙げられ、例えば特開昭 56-130745号、同 56-132332号公報、英国特許 2,079,480号、米国特許第 4,060,420号明細書、特開昭 59-157637号、同 59-166943号、同 59-180537号、同 59-174830号、同 59-195237号、同 62-108249号、同 62-174745号公報等に記載されている塩基放出剤などを挙げることができる。

その他にも必要に応じて熱現像感光材料に用いられる各種の添加剤、例えばハレーション防止染料、蛍光増白剤、硬膜剤、帯電防止剤、可塑剤、砥磨剤、マット剤、界面活性剤、退色防止剤等を含有することができ、これらについては、具体的にはRD（リサーチ・ディスクロージャー）誌 Vol.170、1978年6月No.17029号、特開昭 62-135825号公報等に記載されている。

これらの各種の添加剤は感光性層に添加するだけでなく、中間層、保護層或いはバックング層等の非感光性層に添加してもよい。

本発明の熱現像感光材料は、(a)感光性ハロゲン化銀、(b)還元剤、(c)バインダーを含有し、カラー感光材料とする場合、(d)色素供与物質を含有する。更に必要に応じて(e)有機銀を含有することが好ましい。これらは基本的には1つの熱現像感光性層に含有されてよいが、必ずしも単一の写真構成層中に含有させる必要はなく、例えば、熱現像感光性層を2層に分け、前記(a)、(b)、(c)、(e)の成分を一方の

熱現像感光性層に含有させ、この感光性層に隣接する他方の層に色素供与物質(d)を含有せしめる等の構成でもよく、相互に反応可能な状態であれば2以上の構成層にわけて含有せしめてもよい。

また、熱現像感光性層を低感度層と高感度層、高感度層と低感度層の2層またはそれ以上に分割して設けてもよい。

本発明の熱現像感光材料は、1または2以上の熱現像感光性層を有する。フルカラー感光材料とする場合には、一般に感色性の異なる3つの熱現像感光性層を備え、各感光層では、熱現像によってそれぞれ色相の異なる色素が形成または放出される。

通常、青感光性層ではイエロー色素、緑感光性層ではマゼンタ色素、赤感光性層ではシアン色素が配合されるが、これに限らない。また、近赤外感光性層を組み合わせることも可能である。

各層の構成は目的に応じて任意に選択でき、例えば支持体上に順次、赤感光性層、緑感光性層、青感光性層とする構成、逆に支持体上に順次、青

感光性層、緑感光性層、赤感光性層とする構成、或いは支持体上に順次、緑感光性層、赤感光性層、青感光性層とする構成等がある。

本発明の熱現像感光材料には、前記熱現像感光性層の他に、下塗り層、中間層、保護層、フィルター層、バック層、剥離層等の非感光性層を任意に設けることができる。前記熱現像感光性層及びこれらの非感光性層を支持体上に塗布するには、一般のハロゲン化銀感光材料を塗布調製するのに用いられるものと同様の方法が適用できる。

本発明の熱現像感光材料は露光後通常好ましくは80℃～200℃、更に好ましくは100℃～170℃の温度範囲で、好ましくは1秒間～180秒間、更に好ましくは1.5秒間～120秒間加熱するだけで現像することができる。拡散性色素の受像層への転写は、熱現像時に受像部材を感光材料の感光面と受像層を密着させることにより熱現像と同時に進められてもよく、また、熱現像後に受像部材と密着したり、また、水を供給した後に密着しさらに必要なら加熱したりすることによって転写し

てもよい。また、露光前に70℃～180℃の温度範囲で予備加熱を施してもよい。また、特開昭60-143338号、同61-162041号公報に記載されているように相互の密着性を高めるため、感光材料及び受像部材を熱現像転写の直前に80℃～250℃の温度でそれぞれ予備加熱してもよい。

本発明の熱現像感光材料には、種々の加熱手段を用いることができる。

加熱手段は、通常の熱現像感光材料に適用し得る方法がすべて利用でき、例えば、加熱されたブロックないしプレートに接触させたり、熱ローラーや熱ドラムに接触させたり、高温の雰囲気中を通過させたり、あるいは高周波加熱を用いたり、更には本発明の感光材料の裏面もしくは熱転写用受像部材の裏面にカーボンブラック等の導電性物質を含有する導電性層を設け、通電によって生ずるジュール熱を利用することもできる。加熱パターンは特に制限されることはなく、あらかじめ予熱(プレヒート)した後、再度加熱する方法をはじめ、高温で短時間、あるいは低温で長時間加熱

するのである。温度を連続的に上昇、連続的に下降させたりあるいはそれらを繰り返すのもよく、更に不連続加熱も可能であるが、簡便なパターンが好ましい。また露光と加熱が同時に進行する方式であってもよい。

本発明を転写方式の熱現像感光材料とする場合、上述の如く受像部材を用いる。その場合受像部材に有効に用いられる受像層としては、熱現像により放出乃至形成された熱現像感光性層中の色素を受容する機能を有するものであればよく、例えば、3級アミンまたは4級アンモニウム塩を含むポリマーで、米国特許第3,709,690号明細書に記載されているものが好ましく用いられる。典型的な拡散転写用の受像層としては、アンモニウム塩、3級アミン等を含むポリマーをゼラチンやポリビニルアルコール等と混合して支持体上に塗布することにより得られるものがある。別の有用な色素受容物質として、特開昭57-207250号公報等に記載されたガラス転移温度が40℃以上、250℃以下の耐熱性有機高分子物質で形成されるものが挙げ

られる。

これらポリマーは受像層として支持体上に担持されていてもよく、またこれ自身を支持体として用いてもよい。

ポリマーとしては、「ポリマーハンドブック、セカンドエディション」(ジョイ・ブランドラップ、イー・エイチ・インマーガット編)ジョン・ウィリー・アンド・サンズ出版(Polymer Handbook 2nd ed. (J. Brandrup, E. H. Immergut 編) John Wiley & Sons)に記載されているガラス転移温度40℃以上の合成ポリマーも有用である。一般的には前記高分子物質の分子量としては2000～200000が有用である。これらの高分子物質は、単独でも2種以上をブレンドして用いてもよく、また2種以上を組み合わせて共重合体として用いてもよい。

特に好ましい受像層としては、特開昭59-223425号公報に記載のポリ塩化ビニルより成る層及び特開昭60-19138号公報に記載のポリカーボネートと可塑剤より成る層が挙げられる。

これらのポリマーを使用して支持体兼用受像層（受像部材）として用いることもでき、その時には支持体は単一の層から形成されていてもよいし、また多数の層により形成されていてもよい。

受像部材用支持体としては、透明支持体、不透明支持体等何を使用しててもよいが、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン等のフィルム、及びこれらの支持体中に酸化チタン、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、タルク等の顔料を含有させた支持体、バライタ紙、紙の上に顔料を含んだ熱可塑性樹脂をラミネートしたレジンコート紙、布類、ガラス類、アルミニウム等の金属等、また、これら支持体の上に顔料を含んだ電子線硬化性樹脂組成物を塗布、硬化させた支持体、及びこれらの支持体の上に顔料を含んだ塗布層を設けた支持体等が挙げられる。更に特開昭 62-283333号に記載されたキャストコート紙等の各種コート紙も支持体として有用である。

また、紙の上に顔料を含んだ電子線硬化性樹脂

組成物を塗布、硬化させた支持体、または紙の上に顔料塗布層を有し、顔料塗布層上に電子線硬化性樹脂組成物を塗布し硬化させた支持体は、それ自身で樹脂層が受像層として使用できるので、受像部材としてそのまま使用できる。

本発明の熱現像感光材料は、RD（リサーチ・ディスクロージャー誌）15108号、特開昭 57-198458号、同 57-207250号、同 61-80148号公報に記載されているような、感光層と受像層が同一支持体上に設けられたいわゆるモノシート型熱現像感光材料であることができる。

本発明の熱現像感光材料及び受像部材には保護層を設けることが好ましい。

保護層には、写真分野で使用される各種の紙加工剤を用いることができる。紙加工剤としては、各種マット剤、コロイダルシリカ、スベリ剤、有機フルオロ化合物（特に、フッ素系界面活性剤）、帯電防止剤、紫外線吸収剤、高沸点有機溶媒、酸化防止剤、ハイドロキノン阻害剤、ポリマーラテックス、界面活性剤（高分子界面活性剤を含む）、

硬膜剤（高分子硬膜剤を含む）、有機銀塩粒子、非感光性ハロゲン化銀粒子、カブリ防止剤、現像促進剤等が挙げられる。

これらの紙加工剤については、RD（リサーチ・ディスクロージャー誌）Vol.170、1978年6月No.17029号、特開昭 62-135825号に記載されている。

以下余白

〔実施例〕

以下本発明の具体的実施例を説明する。しかし当然のことながら本発明は以下に述べる実施例により限定されるものではない。

実施例-1

① 沃臭化銀乳剤（E-1）の調製

以下に示す5種類の溶液を用いて、沃臭化銀乳剤（E-1）を調製した。乳剤には、沃臭化銀含有率2モル%、平均粒径（固相の立方体の1辺の長さ。以下の記載でも同様）0.09 μ mの沃臭化銀乳剤（SE-1）を用いた。

（溶液A-1）

オセインゼラチン	0.45g
ポリイソプロピレン-ポリエチレンオキシ	
ージコハク酸エステルナトリウム塩	
10%メタノール溶液	5.0ml
28%アンモニア水	29ml
乳剤（SE-1）	0.071モル相当量
イオン交換水	1750ml

（溶液B-1）

オセインゼラチン	5.0 g
KBr	200.0 g
KI	5.8 g
イオン交換水で	500mlに仕上げる
(溶液C-1)	
AgNO ₃	246.3 g
28%アンモニア水	200.9ml
イオン交換水で	414mlに仕上げる
(溶液D-1)	
50%KBr水溶液	pAg調整必要量
(溶液E-1)	
56%酢酸水溶液	pH調整必要量

40℃において、特開昭57-92523号、同57-92524号明細書に示される混合攪拌機を用いて、(溶液A-1)に(溶液B-1)と(溶液C-1)を同時混合法によって等流量で添加した。

同時混合中のpHは8.0に一定に保ち、それぞれ流量可変のローラチューブポンプにより(溶液E-1)の流量を変えながら制御した。

pAgは(溶液B-1)と(溶液C-1)の添加を開始する時点では8.8に調整し、その後(溶液B-1)の添加量に比例して連続的に変化させ、(溶液B-1)と(溶液C-1)の添加終了時には9.3となるように制御した。pAgの制御は流量可変のローラチューブポンプにより(溶液D-1)の流量を変化させて行なった。

更に(溶液B-1)と(溶液C-1)の添加を続け、(溶液C-1)がすべて添加された時点で終了した。続いて(溶液D-1)(溶液E-1)により、pAg10.4、pHを6.0に調整し、常法により脱塩水洗を行なった。その後、オセインゼラチン45.65gを含む水溶液中に分散した後、蒸留水で総量を1200mlに調整し、更に(溶液D-1)(溶液E-1)を用いて、40℃においてpAg

を8.8に調整し、その後(溶液B-1)の添加量に比例して連続的に変化させ、(溶液B-1)と(溶液C-1)の添加終了時には9.3となるように制御した。pAgの制御は流量可変のローラチューブポンプにより(溶液D-1)の流量を変化させて行なった。

更に(溶液B-1)と(溶液C-1)の添加を続け、(溶液C-1)がすべて添加された時点で終了した。続いて(溶液D-1)(溶液E-1)により、pAg10.4、pHを6.0に調整し、常法により脱塩水洗を行なった。その後、オセインゼラチン45.65gを含む水溶液中に分散した後、蒸留水で総量を1200mlに調整し、更に(溶液D-1)(溶液E-1)を用いて、40℃においてpAg

を8.5、pHを5.8に調整した。

このようにして得られた乳剤(E-1)は、灰化含有率2モル%の灰化銀乳剤であり、電子顕微鏡観察の結果、平均粒径0.25μmの単分散乳剤であることが判った。

得られた灰化銀粒子の形状はほぼ立方体であるが、角や辺にやや丸みを帯びたものであった。

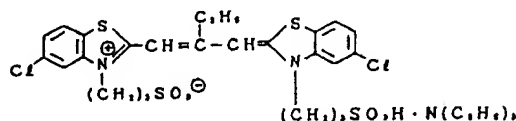
② 感光性ハロゲン化銀乳剤の調製

(a) 赤感性乳剤の調製(R-1)

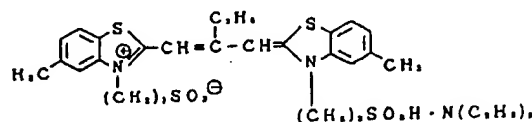
灰化銀乳剤E-1 300mlを52℃に促進して攪拌し、下記増感色素(a') 50mg及び下記増感色素(b) 100mgをそれぞれ1%メタノール溶液として添加し、その10分後に15μmolのチオ硫酸ナトリウムを0.1%水溶液として添加し、更に60分後に塩化金(0.05%水溶液として) 10μmolとチオシアン酸アンモニウム(0.1%水溶液) 20μmolを添加した。更に52℃に促進して攪拌した状態で最長時間(30~80分)熟成をつづけたのち、40℃に降溫し、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラ

アザインデン 250mg、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール 5mg及び下記カブリ防止剤ST-1の25mgを5%メタノール溶液として添加して乳剤を安定化し、イオン交換水で全量を540mlに調製した。このようにして赤感性乳剤R-1を得た。

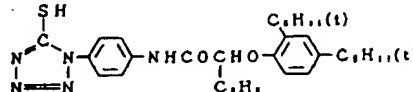
増感色素(a)



増感色素(b)



ST-1

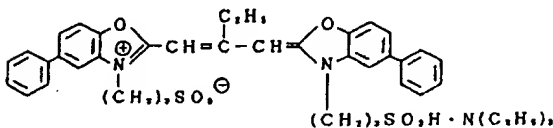


(b) 緑感性乳剤の調製 (G-1)

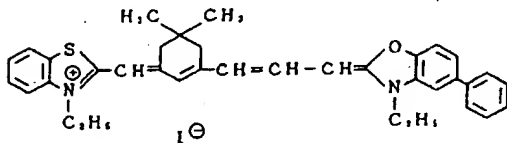
沃興化銀乳剤 E-2 の 300 μ l を 52 $^{\circ}$ C に保溫して攪拌し、下記増感色素 (c) 150 μ g をそれぞれ 1% メタノール溶液として添加し、その 10 分後に 15 μ mol のチオ硫酸ナトリウムを 0.1% 水溶液として添加し、更に 60 分後に塩化金酸 (0.05% 水溶液として) 5 μ mol とチオシアン酸アンモニウム (0.1% 水溶液) 10 μ mol を添加した。そのまま 52 $^{\circ}$ C に保溫して、攪拌した状態で 75 分間熟成をつづけたのち、40 $^{\circ}$ C に降溫し、4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラアザインデン 250 μ g、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール 5 μ g 及び前記カブリ防止剤 ST-1 の 25 μ g を 5% メタノール溶液として添加して乳剤を安定化し、イオン交換水で全量を 540 μ l に調製した。

このようにして緑感性乳剤 G-1 を得た。

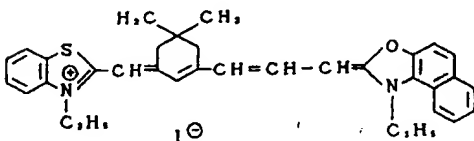
増感色素 (c)



増感色素 (d)



増感色素 (e)



㊟ 有機銀乳剤の調製

50 $^{\circ}$ C において、特開昭 57-92523 号、同 57-92524 号明細書に示される混合攪拌機を用いて、ゼラチンのアミノ基の 90% 以上がフェニルカルバモイル基により置換された変性ゼラチン 500g、イオン交換水 4000 μ l、ベンゾトリアゾール 15.3g、28% アンモニア水 84 μ l を溶解させた水溶液 (A) に、ベンゾトリアゾール 416g、28% のア

(c) 赤外感光性乳剤の調製 (IR-1)

沃興化銀乳剤 E-2 の 300 μ l を 52 $^{\circ}$ C に保溫して攪拌し、下記増感色素 (d) 10 μ g を 0.05% メタノール溶液として、又下記増感色素 (e) 25 μ g を 0.1% メタノール溶液として添加し、その 10 分後に 15 μ mol のチオ硫酸ナトリウムを 0.1% 水溶液として添加し、更に 60 分後に塩化金酸 (0.05% 水溶液として) 5 μ mol とチオシアン酸アンモニウム (0.1% 水溶液) 10 μ mol を添加した。そのまま 52 $^{\circ}$ C に保溫して、攪拌した状態で 55 分間熟成をつづけたのち、40 $^{\circ}$ C に降溫し、4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラアザインデン 250 μ g、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール 5 μ g 及び前記カブリ防止剤 ST-1 の 25 μ g を 5% メタノール溶液として添加して乳剤を安定化し、イオン交換水で全量を 540 μ l に調製した。

このようにして赤外感光性乳剤 IR-1 を得た。

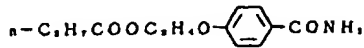
ンモニア水 282 μ l を含有している 2380 μ l の水溶液 (B) と、硝酸銀水溶液 (C) を、同時混合法により等流量で添加した。混合中の pH は 9.3、また混合中の DAD は 11 に制御した。添加終了後、ゼラチンのアミノ基の 90% 以上がフェニルカルバモイル基により置換された変性ゼラチン 100g を 20% 水溶液にして添加し、次いで 5.6% 酢酸で pH を 5.5 に調整し、沈降させろ過する過剰の可溶性塩類を除去した。さらにイオン交換水 8000 μ l を加え、10% 水酸化カリウム水溶液で pH を 6.0 にして 5 分間分散させた後、上述の変性ゼラチン 50g を 20% 水溶液にして添加し、次いで 3.5N 硝酸で pH を 4.5 に調整して沈降させろ過する過剰の可溶性塩類を除去した。その後 pH を 6.0 に合わせ、イオン交換水で総量 4200 μ l に仕上げ、50 $^{\circ}$ C で 30 分間分散することにより有機銀乳剤を調製した。

④ 熱溶剤分散液の調製-1

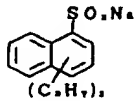
下記熱溶剤-1 25g を、0.04g の界面活性剤-1 (アルカノール XC、デュボン社製) を含

有する 0.5%ポリビニルピロリドン水溶液 100ml
中にアルミナボールミルで分散し、120mlとした。

融剤 - 1



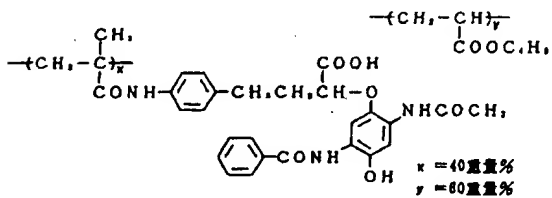
界面活性剤 - 1



⑤ - (1) 色素供与物質分散液 - 1 の調製

下記高分子色素供与物質 (1) 35.5g、下記の
色汚染防止剤 W-1 の 2.4g を酢酸エチル 200ml、
ク-(2-エチルヘキシル)フタレート10.0g、
及びトリクレジルホスフェート10.0g に溶解し、
界面活性剤 - 1 5 重量%水溶液 124ml、6%ゼ
ラチン水溶液 720ml と混合して超音波ホモナイ
ザーで乳化分散し、酢酸エチルを留去した後、イ
オン交換水で全量を 795ml に調製し、色素供与物
質分散液 - 1 を得た。

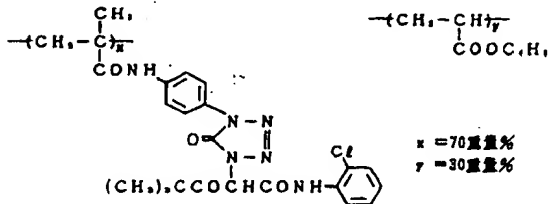
高分子色素供与物質 (2)



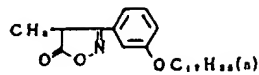
- (3) 色素供与物質分散液 - 3

これは前記色素供与物質分散液 - 1 において、
色素供与物質を下記高分子色素供与物質 (3) に
変えた以外、前記と同様にして得たものである。

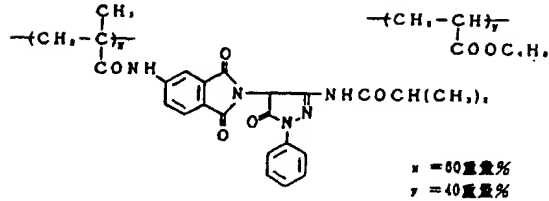
高分子色素供与物質 (3)



汚染防止剤 W-1



高分子色素供与物質 (1)



⑤ - (2) 色素供与物質分散液 - 2

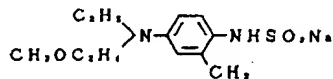
色素供与物質を下記高分子色素供与物質 (2)
に変えた以外は、色素供与物質分散液 - 1 と同じ
色素供与物質分散液である。

以下 表 1 に示す

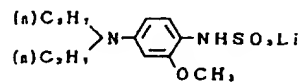
⑥ 還元剤溶液の調製

下記還元剤 (R-1) 20.0g、下記還元剤 (R-2)
13.3g、下記界面活性剤 - 2 0.50g を水に
溶解し、pH 7.0 にして 250ml の還元剤溶液を得
た。

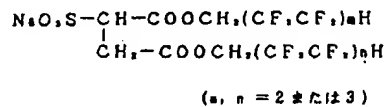
還元剤 (R-1)



還元剤 (R-2)



界面活性剤 - 2



⑦ 蛍光材料 1 の作成

上記調製した有機銀塩分散液、ハロゲン化銀乳

剤、色素供与物質分散液を使用して、表1のような多層構成のカラー感光材料1を作成した。

塗布は両面下引層を塗設した支持体上にバックニング層-1及びバックニング層-2を2層同時の塗布・乾燥を行なったのち、その反対側の面に、第1層～第3層を3層同時の塗布乾燥を行ない、さらにその上に、第4層～第7層を4層同時塗布で行なった。

第1層～第7層及びバックニング層-1、2共に塗布助剤としての下記界面活性剤-3を含有させ、又、各層にはそれぞれ硬膜剤としてテトラキス(ビニルスルホニルメチル)メタンとタウリンカリウム塩との反応物(反応比1:0.75(モル比))を各々、ゼラチン1g当たり0.04gの割合で加えた。

界面活性剤-3

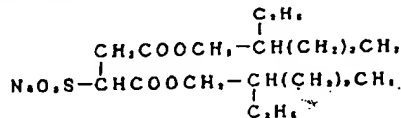


表 1

第7層	保護層	ゼラチン 1.1g, シリカ粉 0.20g, 熱溶剤-1 0.75g, 紫外線吸収剤(UV-1) 0.2g, 還元剤 0.7g, 汚染防止剤(W-1) 0.02g, Zn SO ₄ 0.05g, ポリビニルピロリドン 0.25g, DOP 0.1g, カブリ防止剤(ST-1) 0.002g
第6層	赤外線光層	ベンゾトリアゾール 0.61g, 還元剤 0.44g, 高分子色素供与物質(2) 1.0g, 赤外線光性ハロゲン化銀乳剤 0.32g, ゼラチン 2.0g, 汚染防止剤(W-1) 0.07g, ポリビニルピロリドン(K-30) 0.29g, TCP 0.54g, 熱溶剤-1 3.4g, ベンゾトリアゾール 0.02g, イラジエーション防止染料-3 0.01g, カブリ防止剤(ST-1) 0.01g, DOP 0.28g, DA-1 0.04g
第5層	第2中膜層	ゼラチン 1.3g, 汚染防止剤(W-1) 0.04g, ポリビニルピロリドン(K-30) 0.28g, 還元剤 0.2g, DOP 0.2g, Zn SO ₄ 0.22g, カブリ防止剤(ST-1) 0.003g
第4層	緑線光層	ベンゾトリアゾール 0.29g, 還元剤 0.22g, 高分子色素供与物質(1) 0.49g, TCP 0.40g, イラジエーション防止染料-1 0.02g, 緑線光性ハロゲン化銀乳剤 0.27g, ゼラチン 1.9g, 汚染防止剤(W-1) 0.03g, ポリビニルピロリドン 0.28g, 熱溶剤-1 3.0g, ベンゾトリアゾール 0.02g, 塩化ナトリウム 0.002g

尚、第1層～第7層は塗布液を pH5 に調整したのち、塗布を行なった。

以下空白

第4層	緑線光層	カブリ防止剤(ST-1) 0.006g, DOP 0.14g, DA-1 0.02g
第3層	第1中膜層	ゼラチン 1.4g, 還元剤 0.24g, 汚染防止剤(W-1) 0.06g, Zn SO ₄ 0.20g, 紫外線吸収剤(UV-1) 0.2g, ポリビニルピロリドン 0.15g, DOP 0.1g, カブリ防止剤(ST-1) 0.003g
第2層	赤線光層	ベンゾトリアゾール 0.72g, 還元剤 0.35g, 高分子色素供与物質(3) 1.0g, TCP 0.56g, 赤線光性ハロゲン化銀乳剤 0.36g, ゼラチン 2.0g, 汚染防止剤 0.07g, イラジエーション防止染料-2 0.02g, ポリビニルピロリドン(K-30) 0.21g, 熱溶剤-1 3.0g, ベンゾトリアゾール 0.02g, 塩化ナトリウム 0.002g, カブリ防止剤(ST-1) 0.01g, DOP 0.28g, DA-1 0.05g
第1層	ゼラチン層	ゼラチン 1.2g, 熱溶剤-1 1.0g, 還元剤 0.2g
支持体		ラテックス下地を施した厚さ 160μm の透明ポリエチレンテレフタレートフィルム
バックニング層-1		ゼラチン 4.0g, 顔色コロイド 0.40g
バックニング層-2		ゼラチン 2.0g, シリカ粉 0.20g

DOP: ジー(2-エチルヘキシル)フタレート

TCP: トリクレジルホスフェート

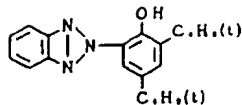
その他上記表に記載の化合物については、次頁以降に示す。

各級加量は1g当たりの塗布量を表す。

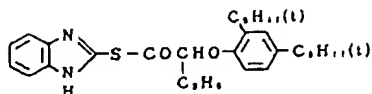
(但し、ハロゲン化銀及びベンゾトリアゾール量は級に換算した値である。)

イラジエーション防止染料-3

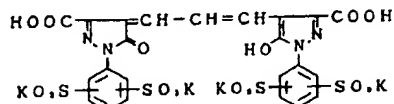
UV-1



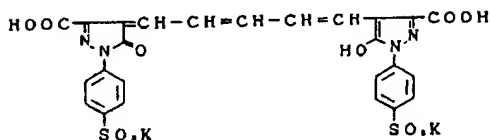
DA-1



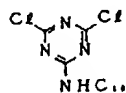
イラジエーション防止染料-1



イラジエーション防止染料-2

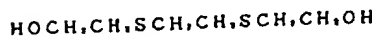


(TP-1)



0.8 g/w

(AC-1)



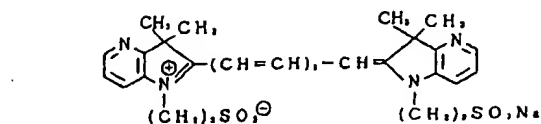
0.2 g/w

(写真性能の評価)

前記熱環境感光材料1に対し、緑色光源としてHe-Neレーザー(発振波長544nm)、赤外光源としてHe-Neレーザー(発振波長633nm)、赤外光源としてAlGaAs半導体レーザー(発振波長780nm)をそれぞれ備えた走査露光装置を用いて走査露光を行なった。

第3図は上記走査露光装置のブロック図である。

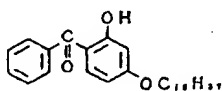
赤外光源を制御する画像信号IRは半導体レーザー変調回路27に入力され、出力信号31により半導体レーザー1が変調され、変調出力された光34は、レンズ2により収束され、フィルター4、レンズ5を通り、ダイクロイックミラー6に



⑤ 受像部材の作製

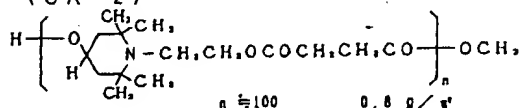
写真用バライタ紙上に下記化合物(SA-1)、(SA-2)、(TP-1)及び(AC-1)を含むポリ塩化ビニル膜(受像層)を塗設して、受像部材を作製した。

(SA-1)



0.7 g/w

(SA-2)



n ≈ 100

0.8 g/w

より赤外光成分のみがポリゴンミラー19のある方向へ反射される。

又、He-Neレーザー7より出力された赤色成分のレーザー光35は、レンズ8を通り光変調器9に入力され、赤色光を制御する画像信号Rに従って変調された光38を出力し、光38はフィルター10、レンズ11の経路を通過して、赤色成分の光のみがダイクロイックミラー12によって反射させられ、ダイクロイックミラー6を通過してきた赤外光成分の光43と混合した光44となり、ダイクロイックミラー18に入力する。さらに、以上の経過と同様にして、He-Neレーザー13より出力された緑色成分のレーザー光36は、レンズ14を通り、光変調器15に入力され、信号Gに従って変調された光39を出力し、光39はフィルター16、レンズ17の経路を通過して、緑色成分の光のみがダイクロイックミラー18によって反射させられ、赤外光成分及び赤色成分のすでに混合した光44と混合した光45となってポリゴンミラー19に導かれる。ポリゴンミラー

19により走査された光は、1θレンズ20により1θ変換され、ミラー21及びシリンドリカルレンズ22を経て感光材料23上に結像される。以上により、信号R、G、I Rに対応して強度変調された光が感光材料に露光される。

感光材料23を支持したステージ24は、側面に設けた平輪車30及びモータ26に設けた歯車25の相互運動により、モータ26の回転運動が伝達され並進運動可能に設置されている。

又、ポリゴンミラー19はポリゴンミラー駆動部47により駆動されるように設置されている。従って、信号R、G、I Rと同期して入力SYN C信号により制御信号発生部48から出力された信号によりモータ駆動回路46を動作させモータ26を駆動し、ステージ24を搬送する。又、ポリゴンミラー19も回転制御される。以上により感光材料23に2次元の画像が露光される。

レーザービームの主走査速度 V_a は、ポリゴンミラー19の回転速度を変化させることにより、副走査速度 V_b は、ステージ24の搬送速度を

化させ ことにより制御できる。

レーザービームを直径80μmの円型ビームに集光して走査幅 d を80μmとし、主走査速度 V_a を制御することにより、1回の走査による露光点の平均露光時間を t_1 を0.33μsecとした。主走査の間隔は2.8μsecである。ここで副走査速度 V_b を変化させて副走査ピッチ l を125μm、62.5μm、31.3μm、15.6μm、7.81μm、3.91μmと変化した。

ここでI R、R、Gのレーザーをそれぞれ1本ずつ作動させ、露光量を段階的に変化させて、前記感光材料に露光を行なった。

その後すみやかに、前記受像部材-1と重ね合わせ、それぞれ145℃において70秒間熱現像を行なった。つづいて、感光材料と受像部材を速やかに引きはがすと、受像部材のポリ塩化ビニルにはそれぞれの露光に対応した発色のネガの色像が得られた。

以下表1

①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧
走査ピッチ l (μm)	125	75	62.5	50	31.3	15.6	7.81
l/d	1.56	0.94	0.78	0.63	0.39	0.20	0.098
1回の露光時間 t_1 (μsec)	0.33						
露光間隔 t_2 (μsec)	2.8						
t_2/t_1	8.5×10^3						
多量露光回数 n	1	2	2	2	3	6	11
多量露光される面積比 A	0	0.13	0.44	0.75	0.90	0.98	1
$D=1.5$ となる露光量 E_{max} (相対値)	G	1.00	0.97	0.90	0.72	0.58	0.29
	R	1.00	0.96	0.85	0.64	0.47	0.21
	I R	1.00	0.96	0.87	0.64	0.53	0.23
必要露光量域 ΔE (相対値)	G	1.00	1.00	0.94	0.74	0.61	0.36
	R	1.00	0.98	0.89	0.68	0.53	0.26
	I R	1.00	0.98	0.91	0.66	0.59	0.31
		比	本説明	本説明	本説明	本説明	本説明
備考							

得られた転写ネガ像の反射率を、露度計(PDA-65, コニカ製)にて、青色光、緑色光及び赤色光についてセンシトメトリの測定を行なった。つづいて反射率 $D=1.5$ を与える露光量を erg/cm^2 単位で求め、これを E_{max} とした。このとき露光量 E は、

$$E = I \times n \times A \times t_1 + I \times (1 - A) \times t_1$$

I : 露光強度

n : 多量露光回数

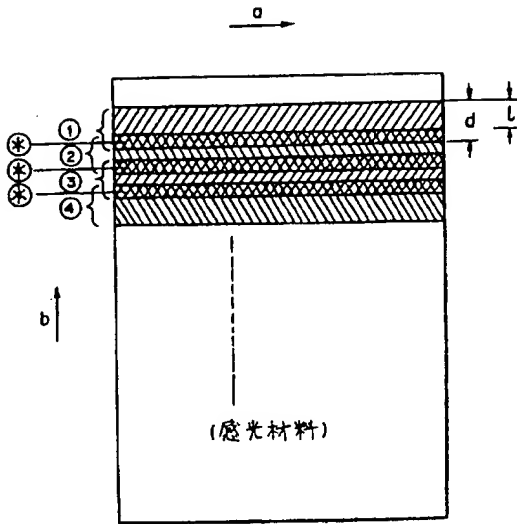
A : 多量露光される部分の画像形成領域に対する面積比

t_1 : 1回の露光時間

として与えられる。尚、走査ピッチ l が走査幅 d より大きいときは、上記 E にさらに d/l を乗じたものが露光量である。

つづいて、未露光の場合と実質的にかわらない画像露度を与える最大の露光量 E_{min} を求めた。ここでは測定及び計算の都合上、未露光領域の露度 $+0.05$ の露度を与える露光量を E_{min} として求め、必要露光量域を $\Delta E = E_{max} / E_{min}$ とし

第2図



第3図

